(1) JP, 2001-58843, A

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-058843

(43)Date of publication of application: 06.03.2001

(51)Int.Cl.

C03C 3/093 C03C 3/085 C03C 3/087 C03C 3/091 G09F 9/30 G11B 5/73 G11B 7/24

(21)Application number: 2000-164557

(22)Date of filing:

01.06.2000

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(72)Inventor: NAKAJIMA TETSUYA

NAKAO YASUMASA

(30)Priority

Priority number: 11161638

Priority date: 08.06.1999

Priority country: JP

(54) GLASS FOR SUBSTRATE AND GLASS SUBSTRATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a glass for substrates and glass substrate each with high weatherability even without being subjected to additional treatments including chemically reinforcing treatment.

SOLUTION: This glass for substrates is composed of 40–59 wt.% SiO2, 5–20 wt.% Al2O3, 0–8 wt.% B2O3, 0–10 wt.% MgO, 0–12 wt.% CaO, 2–20 wt.% SrO, 0–2 wt.% BaO, 0–10 wt.% Na2O, 0–12 wt.% K2O, 0–10 wt.% TiO2, and 0–5 wt.% ZrO2; wherein MgO+CaO+SrO+BaO≥15 wt.%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

15.01.2007

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] By mass-percentage display, substantially SiO2 40 - 59%, aluminum 2O3 5 - 20%, B-2 O3 0 - 8%, MgO 0 - 10%, CaO 0 - 12%, SrO 2 - 20%, BaO 0 - 2%, Na2O 0-10% and K2O 0 - 12%, and TiO2 0 - 10%, and ZrO2 0 - 5% -- since -- and glass for substrates which is MgO+CaO+SrO+BaO>=15%. [Claim 2] Glass for substrates according to claim 1 which Li2O or ZnO is contained and is Li2 O+ZnO<=2%.

[Claim 3] Glass for substrates according to claim 2 which is BaO+Li2 O+Na2 O+K2O<=14%.

[Claim 4] Glass for substrates according to claim 1, 2, or 3 which is 2>=11% of aluminum2O3+TiO(s).

[Claim 5] Glass for substrates according to claim 1, 2, 3, or 4 whose mean coefficient of linear expansion in 50-350 degrees C is more than 70x10-7/degree C.

[Claim 6] Glass for substrates according to claim 1 to 5 whose glass transition point is 600 degrees C or more.

[Claim 7] The glass substrate whose magnitude which exists in this glass substrate front face held in the steam ambient atmosphere of 120 degrees C and two atmospheric pressures for 20 hours it is the glass substrate which consists of glass for substrates according to claim 1 to 6, and the number of affixes 10 micrometers or more is two or less [per piece/cm] and whose number of 1-micrometer or more less than 10-micrometer affixes magnitude is two or less [1.05 //cm].

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the glass for substrates and the glass substrate which are used for the substrate of flat displays, such as a substrate of information record media, such as a magnetic disk and an optical disk, and PDP (plasma display panel), FED (field emission display), etc. [0002]

[Description of the Prior Art] Soda lime silica glass is widely used as glass for substrates used for an information record-medium substrate, a flat display-panel substrate, etc.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the substrate which consists of soda lime silica glass had a possibility that the shape of table planarity might change with the so-called white YAKE phenomena remarkably during the inventory. In the case of a magnetic-disk substrate, film, such as substrate film formed on said substrate, a magnetic film, and a protective coat, especially becomes easy to peel.

[0004] As for soda lime silica glass, a white YAKE phenomenon stops being able to happen easily due to chemical-strengthening processing. However, there is a problem of ** in chemical-strengthening processing that dirt tends to adhere to the substrate front face after chemical-strengthening processing which a process increases. This invention is excellent in weatherability, even if it does not perform attached processing, such as chemical-strengthening processing, and it aims at offer of the glass for substrates with which a white YAKE phenomenon cannot happen easily.

[0005]

[Means for Solving the Problem] Substantially this invention by mass-percentage display SiO2 40 - 59%, aluminum 203 5 - 20%, B-2 03 0 - 8%, MgO 0 - 10%, CaO 0 - 12%, SrO 2 - 20%, BaO 0 - 2%, Na2O 0-10% and K2O 0 - 12%, and TiO2 0 - 10%, and ZrO2 0 - 5% - since - and the glass for substrates which is MgO+CaO+SrO+BaO>=15% is offered. Moreover, it is the glass substrate which consists of said glass for substrates, and the magnitude which exists in this glass substrate front face held in the steam ambient atmosphere of 120 degrees C and two atmospheric pressures for 20 hours is two or less [per piece/cm], and the number of affixes 10 micrometers or more offers [magnitude] the glass substrate whose number of 1-micrometer or more less than 10-micrometer affixes is two or less [105 //cm]. [0006]

[Embodiment of the Invention] The glass for substrates of this invention is used for the substrate of flat displays, such as a substrate of information record media, such as a magnetic disk and an optical disk, and PDP, FED, etc. As for the mean coefficient of linear expansion in 50–350 degrees C of the glass for substrates of this invention, it is desirable comparable as soda lime silica glass or that it is more than it (i.e., more than 70x10–7/degree C). It is more than 75x10–7/degree C more preferably. Hereafter, the mean coefficient of linear expansion in 50–350 degrees C is called coefficient of thermal expansion.

[0007] The reason nil why the above–mentioned coefficient of thermal expansion is desirable is that ** is called for from the information record–medium substrate the near coefficient of thermal expansion and more than the coefficient of thermal expansion of the soda lime silica glass currently used conventionally at least with the coefficient of thermal expansion (typically 100x10– 7/degree C more than) of the metal of a hub attached in a substrate. It is for carrying out that the coefficient of thermal

expansion of the conventional inorganic material powder, such as a glass frit currently conventionally used for the seal etc., has consistency in the coefficient of thermal expansion of a soda lime silica glass substrate to a flat display-panel substrate, and it is easy to make consistency have with the coefficient of thermal expansion of said conventional inorganic material powder.

[0008] As for the glass transition point of the glass for substrates of this invention, it is desirable that it is 600 degrees C or more. 610 degrees C or more are 620 degrees C or more most preferably. The reason nil why the above-mentioned glass transition point is desirable is that buildup of recording density becomes easy to the substrate for information record media. That is, it is effective to make the coercive force of the magnetic layer which is a magnetic-recording layer increase, and it is necessary to perform heat treatment to which it is carried out on the occasion of magnetic layer formation for that purpose at higher temperature for recording density buildup. There is a possibility that the glass transition point of the glass used for the substrate for information record media cannot perform said heat treatment at desired temperature in less than 600 degrees C.

[0009] Moreover, it is because it is easy to control a dimensional change called the deformation or contraction produced in a glass substrate by heat treatment at the time of display manufacture to a flat-panel display substrate. That is, although the alignment of a front substrate and a tooth-back substrate will become difficult if a dimension changes remarkably, in recent years, the allowed value of a dimensional change is becoming still severer by highly minute-ization of a display. A dimensional change becomes large by deformation or contraction etc. which the glass transition point of the glass used for a flat-panel display substrate produces in a glass substrate by said heat treatment at less than 600 degrees C, and there is a possibility that it may become impossible to fill said allowed value. As for the glass for substrates of this invention, it is desirable that float shaping can be carried out.

[0010] Substantially the glass for substrates of this invention by mass-percentage display SiO2 40 - 59%, aluminum 2O3 5 - 20%, B-2 O3 0 - 8%, MgO 0 - 10%, CaO 0 - 12%, SrO 2 - 15%, BaO 0 - 2%, and Na2O 0 - 10%, and K2O 0 - 12%, TiO2 0-10%, and ZrO2 0 - 5% -- since -- and it is desirable that it is MgO+CaO+SrO+BaO>=15%.

[0011] Next, a mass-percentage display explains the presentation of the glass for substrates of this invention below. SiO2 is an indispensable component which forms the frame of glass. At less than 40%, glass becomes instability. Moreover, there is a possibility that chemical durability, especially acid resistance may fall. It is 50% or more most preferably 49% or more especially preferably 45% or more more preferably 41% or more. In **, a coefficient of thermal expansion becomes small too much 59%. It is 58.5% or less preferably.

[0012] aluminum 203 has the effectiveness which makes weatherability of glass high, and is an indispensable component. Moreover, it also has the effectiveness which makes a glass transition point high. At less than 5%, said effectiveness is small. It is 6% or more preferably. By **, the viscosity of melting glass becomes high too much 20%, and shaping, especially float shaping become difficult. Moreover, liquid phase temperature also becomes high too much. It is 15% or less especially preferably 17% or less more preferably 19% or less.

[0013] Although B-2 O3 is not an indispensable component, it has the effectiveness which makes weatherability of glass high, and may contain it to 8%. There is a possibility that a coefficient of thermal expansion may become small too much by ** 8%. It is 7% or less preferably. When it contains B-2 O3, containing 1% or more is desirable.

[0014] Although MgO is not an indispensable component, it reduces the viscosity of melting glass, has the effectiveness which make glass easy to fuse, and may contain it to 10%. There is a possibility that glass may become instability by ** 10%. It is 9% or less preferably. When it contains MgO, containing 1% or more is desirable.

[0015] Although CaO is not an indispensable component, it reduces the viscosity of melting glass, has the effectiveness which make glass easy to fuse, and may contain it to 12%. There is a possibility that glass may become instability by ** 12%. It is 11% or less preferably. When it contains CaO, containing 1% or more is desirable. In addition, when weatherability wants to improve more, or when liquid phase temperature wants to fall more, it is desirable not to contain CaO substantially.

[0016] SrO enlarges a coefficient of thermal expansion, and reduces the viscosity of melting glass, has the effectiveness which make glass easy to fuse, and is indispensable. At less than 2%, said effectiveness is small. It is 10% or more most preferably 9% or more especially preferably 6% or more

more preferably 3% or more. By **, glass becomes instability 20%. It is 14% or less most preferably 14.5% or less especially preferably 15% or less more preferably 17% or less.

[0017] Although BaO is not an indispensable component, it enlarges a coefficient of thermal expansion, and reduces the viscosity of melting glass, has the effectiveness which make glass easy to fuse, and may contain it to 2%. There is a possibility of reducing the weatherability of glass by ** 2%. It is 1.8% or less preferably. When it contains BaO, containing 0.2% or more is desirable. In addition, when weatherability wants to improve more, it is desirable not to contain BaO substantially.

[0018] The total amount of MgO, CaO, SrO, and BaO is 15% or more. At less than 15%, the viscosity of melting glass becomes large too much, and melting of glass becomes difficult, or a coefficient of thermal expansion becomes small too much. It is 15.2% or more preferably.

[0019] Although Na2O is not an indispensable component, it enlarges a coefficient of thermal expansion, and reduces the viscosity of melting glass, has the effectiveness which make glass easy to fuse, and may contain it to 10%. There is a possibility of reducing the weatherability of glass by ** 10%. It is 8% or less preferably. When it contains Na2O, containing 2% or more is desirable.

[0020] Although K2O is not an indispensable component, it enlarges a coefficient of thermal expansion, and reduces the viscosity of melting glass, has the effectiveness which make glass easy to fuse, and may contain it to 12%. There is a possibility of reducing the weatherability of glass by ** 12%. It is less than 3.5% most preferably 6% or less especially preferably 8% or less more preferably 10% or less. When it contains K2O, containing 2% or more is desirable.

[0021] As for the total amount of BaO, Na2O, and K2O, it is desirable that it is 14% or less. There is a possibility that weatherability may fall by ** 14%. It is 12% or less especially preferably 13% or less more preferably.

[0022] Although TiO2 is not an indispensable component, it has the effectiveness which enlarges a coefficient of thermal expansion, and makes weatherability of glass high, or makes a glass transition point high, and may contain it to 10%. There is a possibility that glass may become instability by ** 10%. It is 9% or less preferably. When it contains TiO2, containing 1% or more is desirable, and containing 2% or more is more desirable. In addition, when you want to control phase splitting or coloring more, or when liquid phase temperature wants to fall more, it is desirable not to contain TiO2 substantially. [0023] As for aluminum 2O3 and the total amount of TiO2, it is desirable that it is 11% or more. There is a possibility that weatherability may fall, at less than 11%. It is 16% or more most preferably 15% or more especially preferably 13% or more more preferably.

[0024] Although ZrO2 is not an indispensable component, it has the effectiveness which makes weatherability of glass high and makes a glass transition point high, and may contain it to 5%. There is a possibility that there may be a possibility that glass may become instability by ** 5%, or liquid phase temperature may become high too much. It is 4% or less preferably. When it contains ZrO2, containing 1% or more is desirable.

[0025] Although the glass of this invention consists of the above-mentioned component substantially, the component illustrated below may be contained in the range which does not spoil the object of this invention. As for the sum total of the content of components other than the above-mentioned component, it is desirable that it is 10% or less, and it is more desirable that it is 5% or less. Coloring agents, such as a clarifier of SO3, Cl, As 2O3, and Sb2O3 grade, Fe 2O3, and NiO, CoO, may be contained to 1% with a total amount.

[0026] A coefficient of thermal expansion is enlarged, and the viscosity of melting glass is reduced, and in order to make glass easy to fuse, ZnO and Li2O may be contained to 2% in total. When it contains Li2O, as for the content, it is more desirable that it is 0.1 – 1.9%. There is a possibility that weatherability may fall [the content of Li2O] by ** 1.9%. It is 1% or less especially preferably 1.5% or less more preferably. When it contains ZnO or Li2O to 2% in total, as for the total amount of BaO, Li2O, Na2O, and K2O, it is desirable that it is 14% or less. There is a possibility that weatherability may fall by ** 14%. It is 12% or less especially preferably 13% or less more preferably.

[0027] In order to raise the solubility of glass, and stability, and to enlarge Young's modulus for P2O5 and V2O5 grade, the rare earth metallic oxide of La 2O3 and Y2O3 grade may be contained to 2% with those total amounts.

[0028] The glass substrate of this invention is used as substrates, such as flat displays, such as information record media, such as a magnetic disk and an optical disk, and PDP, FED. When it holds in

the steam ambient atmosphere of 120 degrees C and two atmospheric pressures for 20 hours after changing into the condition that the glass substrate of this invention consists of glass for substrates of this invention, wash a front face enough, and an affix is not accepted, the magnitude of the number NL of affixes 10 micrometers or more which exists in this glass substrate front face is two or less [per piece/cm], and the magnitude of the less than 10-micrometer 1-micrometer or more adhesion significant work NS is two or less [105 //cm].

[0029] As for one-piece [/cm] 2 super-****, film, such as substrate film with which NS occurs and an affix (white YAKE) is formed for it on a glass substrate in a magnetic disk by 105-piece [/cm] 2 ** at a glass substrate front face during a glass substrate inventory, a magnetic film, and a protective coat, becomes easy for NL to peel. Moreover, dielectric breakdown happens by said affix which the glass substrate bloomed cloudy in the flat display panel, and was generated in the terminal takeoff connection, and the dependability of a flat display panel is reduced. It is thought that this affix is a resultant which carried out generation adhesion under the moisture in air or the effect of carbon dioxide gas at the glass substrate, and it is unremovable even if it wipes. NL is two or less [0.2 //cm] more preferably two or less [0.5 / cm]. NS is two or less [0.6x105 / cm] more preferably two or less [0.8x105 / cm]. [0030] Especially the manufacture approach of the glass for substrates of this invention and a glass substrate is not limited, but can apply various approaches. For example, the raw material of each component usually used is prepared so that it may become a target system, and heating fusion of this is carried out by the glass smelter. After homogenizing glass by bubbling, churning, addition of a clarifier, etc., fabricating to the sheet glass of predetermined thickness by approaches, such as a well-known float glass process, the pressing method, and the down draw method, and processing grinding, polish, etc. if needed after annealing, it considers as the glass substrate of a predetermined dimension and configuration. Especially as a fabricating method, the float glass process suitable for mass production method is suitable.

[0031]

[Example] It prepared so that it might become the presentation which showed the raw material of each component to the column from SiO2 of a table to ZrO2 by mass-percentage display, and it dissolved at the temperature of 1550-1650 degrees C for 3 to 5 hours using the platinum crucible. Subsequently, it was being begun to pour melting glass, and fabricated and cooled slowly to tabular. In addition, RO meter of a table is the sum total of the content of a mass-percentage display of MgO, CaO, SrO, and BaO. [0032] About the obtained glass plate, in this way, the coefficient of thermal expansion alpha (unit: x10-7/degree C) Said NL (unit: piece/cm2), said NS (unit: 104 piece/cm2), It measured by the approach of showing below temperature T four (unit: degree C) from which a consistency rho (unit: g/cm3), glass transition point Tg (unit: degree C), the liquid phase temperature tangent line (unit: degree C), and viscosity are set to 104P, and the temperature T2 (unit: degree C) from which viscosity is set to 102P. A result is shown in a table. In addition, what "-" in a table did not measure is shown. [0033] alpha: It measured to the temperature by which elongation is no longer observed already even if glass softens the elongation percentage of the glass at the time of carrying out temperature up at 5degree C a rate for /from a room temperature by making quartz glass into a reference sample using a differential thermal expansion meter, i.e., a surrendering point, and the mean coefficient of linear expansion in 50-350 degrees C was computed from the obtained thermal expansion curve. [0034] NL, NS: After carrying out mirror polishing of both sides of a glass plate whose thickness is 1-2mm and whose magnitude is 4cmx4cm and washing using a calcium carbonate and neutral detergent, it put into the super-accelerating life test machine (partial saturation mold pressure cooker TPC-410 and Tabai Espec Corp.), and put on the steam ambient atmosphere of 120 degrees C and two atmospheric pressures gently for 20 hours. The range of 200 micrometer angle of surface of the taken-out glass plate was observed with the differential interference microscope, the number and magnitude of an affix of 10 micrometers or more counted the number of 1-micrometer or more less than 10-micrometer affix, and magnitude computed from these numbers and said observation area 200micrometerx200micrometer.

[0035] rho: It measured by the Archimedes method.

Tg: Temperature equivalent to the folding point in the thermal expansion curve obtained like measurement of Above alpha was made into the glass transition point. tangent line: The mortar ground to the about 2mm glass grain, this glass grain was put on the platinum

boat side by side, and glass was heat-treated in the temperature inclined coke oven for 24 hours. The peak price of the temperature of the glass grain with which the crystal deposits was made into liquid phase temperature. In order to perform float shaping, as for tangent line, it is desirable that it is below T four.

T four, T2: It measured with the rotational viscometer.

[0036] The glass of Examples 1–15 is an example. The alumino silicate glass with which soda lime silicate glass and the glass of Example 17 are conventionally used for the magnetic disk for the glass of Example 16, the alumino silicate glass with which the glass of Example 18 is conventionally used for PDP, and the glass of Examples 19–21 are chemically strengthened glass for magnetic disks indicated by the U.S. Pat. No. 5780371 description, and are alumino silicate glass. Each glass of Examples 16–21 is an example of a comparison.

[0037]

[A table 1]

	例1	例 2	例3	例 4	例 5	例 6	例 7	例8
SiO ₂	51.3	52.0	55.1	53.1	52.7	54.6	52.8	43.9
Al ₂ O ₃	12.6	12.6	13.3	13.0	14.4	13.2	8.3	16.5
B ₂ O ₃	0	0	0	2.2	0	0	3.1	0
MgO	2.6	2.8	5.2	3.2	3.2	6.0	2.8	2.6
CaO	4.1	4.1	7.7	8.0	7.7	4.3	4.1	8.9
SrO	10.6	12.4	2.4	4.0	4.6	5.1	12.6	14.0
ВаО	0	o	0	o	0	0	0	0.5
Li ₂ O	0	o	0	0	0	0	0	0 .
Na ₂ O	4.8	4.5	5.3	4.5	4.6	4.7	4.6	2.3
K ₂ O	6.7	6.8	5.5	6.8	7.6	7.1	6.9	2.5
TiO2	5.2	4.8	5.5	2.4	2.4	5.0	4.8	8.8
ZrO2	2.1	0	0	2.8	2.8	0	0	0
RO計	17.3	19.3	15.3	15.2	15.5	15.4	19.5	26.0
α	85	85	80	81	84	82	86	75
N_{L}	0	0	0	0	0	О	0	0
N _s	3	3	2	1	5	2	2	1
ρ	2.74	2.73	2.63	2.64	2.66	2.64	2.70	2.89
T	671	659	667	660	677	667	619	710
TL	1102	1114	_		_	_		_
Т.	1124	1114	_	_			_	
T ₂	1497	1499		_	_	_		<u> -</u>

[0038] [A table 2]

	例 9	例10	例11	例12	例13	例14	例15
SiO ₂	58.5	51.5	54.2	52.1	53.1	52.8	52.8
Al ₂ O ₃	6.4	16.0	12.5	13.5	13.3	13.4	13.4
В₂Оз	0	0.5	0	o	0	0	0
MgO	5.1	2.4	1.0	3.0	2.9	3.7	3.6
CaO	б.0	6.9	4.0	7.9	0	0	0
SrO	8.3	9.2	12.3	9.5	13.5	14.0	14.0
ВаО	0	0	0	0	0	0	0
Li ₂ O	0	o	0	0	0.4	0.4	0.4
Na ₂ O	4.7	5.0	4.5	4.6	6.3	7.0	6.3
K,0	7.0	6.2	6.8	5.7	4.1	3.2	4.0
TiO2	5.0	0	4.7	1.0	4.6	4.1	4.1
ZrO ₂	0	2.3	0	2.7	1.8	1.4	1.4
RO計	18.4	18.5	17.3	20.4	16.4	17.7	17.6
α	84	83	83	82	82	82	83
N _L	0	0	О	0	0	o	0
N _s	7	6	1	7	2	3	2
ρ	2.66	2.69	2.70	2.72	2.73	2.74	2.74
T,	645	660	660	672	633	628	630
TL	_	_		_	1119	1102	1102
Т.	_	_	_	_	1120	1102	1105
T ₂	_	_			1532	1497	1502

[0039] [A table 3]

	例16	例17	例18	例19	例20	例21
S i O ₂	72.5	63.0	58.0	53.6	48.5	54.6
Al ₂ O ₃	1.0	14.0	12.0	10.0	14.8	3.0
B ₂ O ₃	0	0	0	2.2	0	0
MgO	2.5	0	2.0	4.2	3.8	4.2
CaO	9.5	0	5.0	6.8	6.6	3.5
SrO	0	0	2.0	7.0	7.0	8.0
ВаО	0	0	6.0	2.8	5.5	3.8
Li ₂ O	0	6.0	0	0	0	0
Na ₂ O	14.0	10.0	4.5	5.2	5.3	6.0
K,O	0.5	0	8.5	6.2	6.5	6.9
TiO2	0	0	0	0	0	0
ZrO2	0	7.0	2.0	2.0	2.0	10.0
RO計	12.0	0	15.0	20.8	22.9	19.5
α	85	90	84	_	_	
Nı	10000	20000	0	0	0	0
Ns	50	40	40	40	30	30
ρ	2.50	2.52	2.63	_		
Tg	550	500	649	_		

[Effect of the Invention] According to this invention, the glass substrate for information record media

and the glass substrate for a flat display which have the following features can be offered.

- (1) Even if there is no chemical-strengthening processing, excel in weatherability and it is hard to generate an affix (white YAKE) during an inventory.
- (2) A coefficient of thermal expansion is comparable as the soda lime silica glass currently used conventionally, or more than it.
- (3) A glass transition point is high, the recording density of an information record medium can be made to increase, and a flat display image can be made more minute.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-58843 (P2001-58843A)

(43)公開日 平成13年3月6日(2001.3.6)

(51) Int.Cl. ⁷		識別記号		FΙ				デ ⁻	-7]}*(参考)
C 0 3 C	3/093			C 0	3 C	3/093			
	3/085					3/085			
	3/087					3/087			
	3/091					3/091			
G09F	9/30	3 1 0		G 0	9 F	9/30		3 1 0	
			審査請求	未請求	請求	項の数7	OL	(全 7 頁)	最終頁に続く
(21)出願番号		特願2000-164557(P2000)—164557)	(71)	人類出	00000	0044	·	
						旭硝	作株式会	社	
(22)出願日		平成12年6月1日(2000.	6. 1)			東京都	8千代田	区有楽町一丁	目12番1号
				(72)	発明者	中島	哲也		
(31)優先権主	强番号	特願平11-161638				神奈川	川県横浜	市神奈川区羽港	尺町1150番地
(32)優先日		平成11年6月8日(1999.	6. 8)			旭硝	子株式会	社内	
(33)優先権主	E張国	日本(JP)		(72)	発明者	中尾	泰昌		
						神奈川	県横浜	市神奈川区羽港	尺町1150番地
						旭硝	P株式会	社内	
									•

(54) 【発明の名称】 基板用ガラスおよびガラス基板

(57)【要約】

【課題】化学強化処理等の付加処理を行わなくとも耐候性に優れる基板用ガラスおよびガラス基板の提供。

【解決手段】質量百分率表示で、 $SiO_2:40\sim5$ 9、 $Al_2O_3:5\sim20$ 、 $B_2O_3:0\sim8$ 、 $MgO:0\sim10$ 、 $CaO:0\sim12$ 、 $SrO:2\sim20$ 、 $BaO:0\sim2$ 、 $Na_2O:0\sim10$ 、 $K_2O:0\sim12$ 、 $TiO_2:0\sim10$ 、 $ZrO_2:0\sim5$ 、 $MgO+CaO+SrO+BaO <math>\geq 15$ である基板用ガラス。

【特許請求の範囲】

【請求項1】質量百分率表示で実質的に、

S i O ₂	40~59%、		
A 1 2 O3	5 ~ 2 0 %、		
B 2 O 3	0~8%、		
ΜgΟ	$0 \sim 10\%$		
CaO	$0 \sim 1.2 \%$		
SrO	2~20%、		
ВаО	$0\sim2\%$		
Na2O	$0 \sim 1 0 \%$		
K ₂ O	$0 \sim 1 2 \%$		
T i Oz	$0 \sim 1 0 \%$		
ZrO2	$0\sim5\%$		
	1 - 14 010 010	0 I D	~ `

からなり、かつ、 $MgO+CaO+SrO+BaO \ge 1$ 5%である基板用ガラス。

【請求項2】 L_{iz} Oまたは Z_{n} Oを含有し、 L_{iz} O+ Z_{n} O≤2%である請求項1に記載の基板用ガラス。

【請求項3】BaO+Li₂O+Na₂O+K₂O≤14%である請求項2に記載の基板用ガラス。

【請求項4】 $A l_2 O_3 + T i O_2 \ge 1 1$ %である請求項 1×2 または3に記載の基板用ガラス。

【請求項 5 】 5 0 \sim 3 5 0 $^{\circ}$ における平均線膨張係数が 7 0 \times 1 0 $^{\circ}$ / $^{\circ}$ C以上である請求項 1 、 2 、 3 または 4 に記載の基板用ガラス。

【請求項6】ガラス転移点が600 ℃以上である請求項 $1\sim5$ のいずれかに記載の基板用ガラス。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、磁気ディスク、光ディスク等の情報記録媒体の基板、PDP(プラズマディスプレイパネル)、FED(フィールドエミッションディスプレイ)等のフラットディスプレイの基板、等に用いられる基板用ガラスおよびガラス基板に関する。

[0002]

【従来の技術】情報記録媒体基板、フラットディスプレイパネル基板、等に用いられる基板用ガラスとして、ソーダライムシリカガラスが広く用いられている。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】しかし、ソーダライムシリカガラスからなる基板は、いわゆる白ヤケ現象によりその在庫中に表面性状が著しく変化するおそれがあった。特に磁気ディスク基板の場合には、前記基板上に形成される下地膜、磁性膜、保護膜等の膜がはがれやすくなる。

【0004】ソーダライムシリカガラスは化学強化処理によって白ヤケ現象が起りにくくなる。しかし化学強化処理には、工程が増加する、化学強化処理後の基板表面によごれが付着しやすい、等の問題がある。本発明は、化学強化処理等の付加処理を行わなくとも耐候性に優れ、白ヤケ現象が起りにくい基板用ガラスの提供を目的とする。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明は、質量百分率表 10 示で実質的に、

S i O ₂	40~59%、
A 1 2 O 3	5 ~ 2 0 %、
B 2 O 3	0~8%、
MgO	0~10%、
CaO	0~12%、
SrO	2~20%、
ВаО	$0 \sim 2 \%$
Na2O	0~10%、
K ₂ O	0~12%、
T i O ₂	0~10%、
ZrO2	$0 \sim 5 \%$

0 [0006]

20

【発明の実施の形態】本発明の基板用ガラスは、磁気ディスク、光ディスク等の情報記録媒体の基板、PDP、FED等のフラットディスプレイの基板等に用いられる。本発明の基板用ガラスの $50\sim350$ ℃における平均線膨張係数は、ソーダライムシリカガラスと同程度またはそれ以上、すなわち 70×10^{-7} / ℃以上であることが好ましい。より好ましくは 75×10^{-7} / ℃以上である。以下、 $50\sim350$ ℃における平均線膨張係数を熱膨張係数という。

40 【0007】上記の熱膨張係数が好ましい理由は、情報記録媒体基板に対しては、基板に取り付けるハブの金属の熱膨張係数(典型的には100×10⁻¹ / ℃以上)により近い熱膨張係数、少なくとも従来使用されているソーダライムシリカガラスの熱膨張係数以上、が求められているからである。フラットディスプレイパネル基板に対しては、シール等に従来使用されているガラスフリット等の従来の無機材料粉末の熱膨張係数がソーダライムシリカガラス基板の熱膨張係数に整合しており、前記従来の無機材料粉末の熱膨張係数と整合させやすくするた

50 めである。

【0008】本発明の基板用ガラスのガラス転移点は600℃以上であることが好ましい。より好ましくは610℃以上、最も好ましくは620℃以上である。上記のガラス転移点が好ましい理由は、情報記録媒体用基板に対しては、記憶密度の増大が容易になるからである。すなわち、記憶密度増大のためには、磁気記録層である磁性層の保磁力を増加させることが有効であり、そのためには磁性層形成に際して行われる熱処理をより高い温度で行う必要がある。情報記録媒体用基板に用いられるガラスのガラス転移点が600℃未満では所望の温度で前記熱処理を行えないおそれがある。

【0009】また、フラットパネルディスプレイ基板に対しては、ディスプレイ製造時における熱処理によってガラス基板に生じる変形または収縮といった寸法変化を抑制しやすいからである。すなわち、寸法が著しく変化すると前面基板および背面基板の位置合わせが困難となるが、ディスプレイの高精細化により、近年では寸法変化の許容値がますます厳しくなってきている。フラットパネルディスプレイ基板に用いられるガラスのガラス転移点が600℃未満では、前記熱処理によってガラス基20板に生じる変形または収縮等により寸法変化が大きくなり、前記許容値を満たせなくなるおそれがある。本発明の基板用ガラスはフロート成形できることが好ましい。

【0010】本発明の基板用ガラスは、質量百分率表示で実質的に、

S i O ₂	$40 \sim 59\%$
A 1 2 O 3	$5 \sim 20\%$
B 2 O 3	0~8%、
M g O	$0 \sim 10\%$
CaO	$0 \sim 1 2 \%$
SrO	$2 \sim 15\%$
ВаО	$0\sim2\%$
NazO	$0 \sim 10\%$
K ₂ O	$0 \sim 12\%$
T i O2	$0 \sim 10\%$
ZrO2	$0 \sim 5 \%$

からなり、かつ、 $MgO+CaO+SrO+BaO \ge 1$ 5%であることが好ましい。

【0011】次に、本発明の基板用ガラスの組成について、質量百分率表示で以下に説明する。 SiO_2 はガラスの骨格を形成する必須成分である。40%未満では、ガラスが不安定になる。また、化学的耐久性、特に耐酸性が低下するおそれがある。好ましくは 41%以上、より好ましくは 45%以上、特に好ましくは 49%以上、最も好ましくは 50%以上である。59%超では、熱膨張係数が小さくなりすぎる。好ましくは 58.5%以下である。

【0012】Al₂O₃はガラスの耐候性を高くする効果を有し、必須成分である。また、ガラス転移点を高くする効果も有する。5%未満では前記効果が小さい。好ま 50

しくは 6%以上である。 20%超では溶融ガラスの粘度が高くなりすぎ成形、特にフロート成形が困難になる。 また、液相温度も高くなりすぎる。好ましくは 19%以下、より好ましくは 17%以下、特に好ましくは 15%以下である。

【0013】 B_2O_3 は必須成分ではないが、ガラスの耐候性を高くする効果を有し、8%まで含有してもよい。8%超では熱膨張係数が小さくなりすぎるおそれがある。好ましくは7%以下である。 B_2O_3 を含有する場合、1%以上含有することが好ましい。

【0014】MgOは、必須成分ではないが、溶融ガラスの粘度を低下させガラスを溶融しやすくする効果を有し、10%まで含有してもよい。10%超ではガラスが不安定になるおそれがある。好ましくは9%以下である。MgOを含有する場合、1%以上含有することが好ましい。

【0015】CaOは、必須成分ではないが、溶融ガラスの粘度を低下させガラスを溶融しやすくする効果を有し、12%まで含有してもよい。12%超ではガラスが不安定になるおそれがある。好ましくは11%以下である。CaOを含有する場合、1%以上含有することが好ましい。なお、耐候性をより向上させたい場合、または液相温度をより低下させたい場合にはCaOを実質的に含有しないことが好ましい。

【0016】SrOは熱膨張係数を大きくし、また溶融ガラスの粘度を低下させガラスを溶融しやすくする効果を有し、必須である。2%未満では前記効果が小さい。好ましくは3%以上、より好ましくは6%以上、特に好ましくは9%以上、最も好ましくは10%以上である。20%超ではガラスが不安定になる。好ましくは17%以下、より好ましくは15%以下、特に好ましくは14.5%以下、最も好ましくは14%以下である。

【0017】BaOは必須成分ではないが、熱膨張係数を大きくし、また溶融ガラスの粘度を低下させガラスを溶融しやすくする効果を有し、2%まで含有してもよい。2%超ではガラスの耐候性を低下させるおそれがある。好ましくは1.8%以下である。BaOを含有する場合、0.2%以上含有することが好ましい。なお、耐候性をより向上させたい場合にはBaOを実質的に含有しないことが好ましい。

【0018】MgO、CaO、SrOおよびBaOの合量は15%以上である。15%未満では、溶融ガラスの粘度が大きくなりすぎガラスの溶融が困難になる、または熱膨張係数が小さくなりすぎる。好ましくは15.2%以上である。

【0019】Na2Oは必須成分ではないが、熱膨張係数を大きくし、また溶融ガラスの粘度を低下させガラスを溶融しやすくする効果を有し、10%まで含有してもよい。10%超ではガラスの耐候性を低下させるおそれがある。好ましくは8%以下である。Na2Oを含有す

20

る場合、2%以上含有することが好ましい。

【0020】 K_2 Oは必須成分ではないが、熱膨張係数を大きくし、また溶融ガラスの粘度を低下させガラスを溶融しやすくする効果を有し、12%まで含有してもよい。12%超ではガラスの耐候性を低下させるおそれがある。好ましくは10%以下、より好ましくは8%以下、特に好ましくは6%以下、最も好ましくは3.5%未満である。 K_2 Oを含有する場合、2%以上含有することが好ましい。

【0021】 BaO、Na₂Oおよび <math>K₂Oの合量は 14 %以下であることが好ましい。 14 %超では耐候性が低下するおそれがある。より好ましくは 13 %以下、特に好ましくは 12 %以下である。

【0022】 TiO_2 は必須成分ではないが、熱膨張係数を大きくし、ガラスの耐候性を高くし、またはガラス転移点を高くする効果を有し、10%まで含有してもよい。10%超ではガラスが不安定になるおそれがある。好ましくは9%以下である。 TiO_2 を含有する場合、1%以上含有することが好ましく、2%以上含有することが好ましく、2%以上含有することがより好ましい。なお、分相または着色をより抑制したい場合、または液相温度をより低下させたい場合には TiO_2 を実質的に含有しないことが好ましい。

【0023】A1₂O₃およびTiO₂の合量は11%以上であることが好ましい。11%未満では耐候性が低下するおそれがある。より好ましくは13%以上、特に好ましくは15%以上、最も好ましくは16%以上である。

【0024】 ZrOz は必須成分ではないが、ガラスの耐候性を高くし、またガラス転移点を高くする効果を有し、5%まで含有してもよい。5%超ではガラスが不安 30定になるおそれがある、または液相温度が高くなりすぎるおそれがある。好ましくは4%以下である。ZrOzを含有する場合、1%以上含有することが好ましい。

【0025】本発明のガラスは実質的に上記成分からなるが、この他に以下に例示する成分を、本発明の目的を損なわない範囲で含有してもよい。上記成分以外の成分の含有量の合計は10%以下であることが好ましく、5%以下であることがより好ましい。 SO_3 、Cl As_2O_3 、 Sb_2O_3 等の清澄剤、 Fe_2O_3 、NiO、CoO 等の着色剤、を合量で1%まで含有してもよい。

【0026】熱膨張係数を大きくし、また溶融ガラスの粘度を低下させガラスを溶融しやすくするために2n 0、 Li_20 を含計で2%まで含有してもよい。 Li_20 を含有する場合、その含有量は $0.1\sim1.9$ %であることがより好ましい。 Li_20 の含有量が1.9%超では耐候性が低下するおそれがある。より好ましくは1.5%以下、特に好ましくは1%以下である。2n0または Li_20 を合計で2%まで含有する場合、3n00 na_20 na_20

がある。より好ましくは13%以下、特に好ましくは12%以下である。

【0027】ガラスの溶解性や安定性を向上させるために、 P_2O_5 、 V_2O_5 等を、ヤング率を大きくするために La_2O_3 、 Y_2O_3 等の希土類金属酸化物を、それらの合量で 2%まで含有してもよい。

【0028】本発明のガラス基板は、磁気ディスク、光ディスク等の情報記録媒体、PDP、FED等のフラットディスプレイ、等の基板として用いられる。本発明のガラス基板は本発明の基板用ガラスからなり、表面を充分洗浄して付着物が認められない状態にした後、120 \mathbb{C} 、2気圧の水蒸気雰囲気に20時間保持したとき、該ガラス基板表面に存在する大きさが10 μ m以上の付着物の数 \mathbb{N}_1 は1個/ \mathbb{C} \mathbb{m}^2 以下であり、大きさが1 μ m以上10 μ m未満の付着物の数 \mathbb{N}_3 は10 \mathbb{m}^5 個/ \mathbb{C} \mathbb{m}^2 以下である。

【0029】 N_L が1個/ cm^2 超または N_s が 10^5 個/ cm^2 超では、ガラス基板在庫中にガラス基板表面に付着物(白ヤケ)が発生し、磁気ディスクにおいてはガラス基板上に形成される下地膜、磁性膜、保護膜等の膜がはがれやすくなる。また、フラットディスプレイパネルにおいてはガラス基板が曇り、また、端子取り出し部に発生した前記付着物により絶縁破壊が起こりフラットディスプレイパネルの信頼性を低下させる。この付着物は、空気中の水分や炭酸ガスの影響によりガラス基板に生成付着した反応生成物であると考えられ、拭いても除去できないものである。 N_L は好ましくは0.5個/ cm^2 以下、より好ましくは 0.8×10^5 個/ cm^2 以下、より好ましくは 0.6×10^5 個/ cm^2 以下である。

【0030】本発明の基板用ガラスおよびガラス基板の製造方法は特に限定されず、各種方法を適用できる。たとえば、通常使用される各成分の原料を目標組成となるように調合し、これをガラス溶融窯で加熱溶融する。バブリング、撹拌、清澄剤の添加等によりガラスを均質化し、周知のフロート法、プレス法、またダウンドロー法などの方法により所定の厚さの板ガラスに成形し、徐冷後必要に応じて研削、研磨などの加工を行った後、所定の寸法・形状のガラス基板とされる。成形法としては、40 特に、大量生産に適したフロート法が好適である。

[0031]

【実施例】各成分の原料を表の SiO_2 から ZrO_2 までの欄に質量百分率表示で示した組成となるように調合し、白金るつぼを用いて $1550\sim1650$ \mathbb{C} の温度で $3\sim5$ 時間溶解した。次いで溶融ガラスを流し出して板状に成形し、徐冷した。なお、表のRO計は、MgO、CaO、SrOおよびBaOの質量百分率表示の含有量の合計である。

【0032】こうして得られたガラス板について、熱膨張係数 α (単位: $\times 10^{-7}$ / \mathbb{C})、前記 \mathbb{N} L(単位:個

 $/ \text{ cm}^2$)、前記 N_s (単位: 10^4 個 $/ \text{ cm}^2$)、密度 ρ (単位: $g/\text{ cm}^3$)、ガラス転移点 T_g (単位: \mathbb{C})、液相温度 T_L (単位: \mathbb{C})、粘度が 10^4 Pとなる温度 T_g (単位: \mathbb{C})、および粘度が 10^4 Pとなる温度 T_g (単位: \mathbb{C})を、以下に示す方法により測定した。結果を表に示す。なお、表中の「-」は測定しなかったことを示す。

【0033】 α :示差熱膨張計を用いて、石英ガラスを参照試料として室温から5 $\mathbb{C}/$ 分の割合で昇温した際のガラスの伸び率を、ガラスが軟化してもはや伸びが観測されなくなる温度、すなわち屈伏点まで測定し、得られた熱膨張曲線から50 \mathbb{C} における平均線膨張係数を算出した。

【0034】 N_1 、 N_5 :厚さが $1\sim2$ mm、大きさが4cm×4cmのガラス板の両面を鏡面研磨し、炭酸カルシウムおよび中性洗剤を用いて洗浄した後、超加速寿命試験器(不飽和型プレッシャークッカーTPC-410、タバイエスペック(株))に入れて120 $\mathbb C$ 、2 気圧の水蒸気雰囲気に20 時間静置した。取り出したガラス板の表面200 μ m角の範囲を微分干渉顕微鏡で観察 20 し、大きさが10 μ m以上0 付着物の個数をカウントし、2 ∞

* れら個数と前記観察面積 $200 \mu m \times 200 \mu m$ から算出した。

【0035】 ρ :アルキメデス法により測定した。 T_s :前記 α の測定と同様にして得られた熱膨張曲線における屈曲点に相当する温度をガラス転移点とした。 T_L :ガラスを乳鉢で2mm程度のガラス粒に粉砕し、このガラス粒を白金ボートに並べて置き、温度傾斜炉中で24時間熱処理した。結晶が析出しているガラス粒の温度の最高値を液相温度とした。フロート成形を行うためには、 T_L は T_4 以下であることが好ましい。 T_4 、 T_2 :回転粘度計により測定した。

【0036】例 $1\sim15$ のガラスは実施例である。例16のガラスはソーダライムシリカガラス、例17のガラスは磁気ディスクに従来使用されているアルミノシリケートガラス、例18のガラスはPDPに従来使用されているアルミノシリケートガラス、例 $19\sim21$ のガラスは米国特許第5780371号明細書に記載されている磁気ディスク用の化学強化ガラスであり、アルミノシリケートガラスである。例 $16\sim21$ のガラスはいずれも比較例である。

【0037】 【表1】

7 17/11/2	10 1 1 1 3 A	/4 / -			1201	<u> </u>		
	例1	例2	例3	例4	例 5	例 6	例7	例8
SiO2	51.3	52.0	55.1	53.1	52.7	54.6	52.8	43.9
Al ₂ O ₃	12.6	12.6	13.3	13.0	14.4	13.2	8.3	16.5
В2О3	0	0	0	2.2	0	0	3.1	0
MgO	2.6	2.8	5.2	3.2	3.2	6.0	2.8	2.6
CaO	4.1	4.1	7.7	8.0	7.7	4.3	4.1	8.9
SrO	10.6	12.4	2.4	4.0	4.6	5.1	12.6	14.0
ВаО	0	0	0	0	0	0	0	0.5
Li ₂ O	0	0	0	0	0	0	0	0
Na ₂ O	4.8	4.5	5.3	4.5	4.6	4.7	4.6	2.3
K ₂ O	6.7	6.8	5.5	6.8	7.6	7.1	6.9	2.5
TiO2	5.2	4.8	5.5	2.4	2.4	5.0	4.8	8.8
ZrO2	2.1	0	0	2.8	2.8	0	0	0_
RO計	17.3	19.3	15.3	15.2	15.5	15.4	19.5	26.0
α	85	85	80	81	84	82	86	75
N_L	0	o	0	0	0	О	0	О
Ns	3	3	2	1	Б	2	2	1
ρ	2.74	2.73	2.63	2.64	2.66	2.64	2.70	2.89
Т	671	659	667	660	677	667	619	710
TL	1102	1114	_	_		_		
T.	1124	1114		_		_		_
T 2	1497	1499	_	_	_	_	_	_

9							
	例 9	例10	例11	例12	例13	例14	例15
SiO2	58.5	51.5	54.2	52.1	53.1	52.8	52.8
Al ₂ O ₃	6.4	16.0	12.5	13.5	13.3	13.4	13.4
В2Оз	0	0.5	0	0	0	0	0
MgO	5.1	2.4	1.0	3.0	2.9	3.7	3.6
CaO	5.0	6.9	4.0	7.9	0	0	0
SrO	8.3	9.2	12.3	9.5	13.5	14.0	14.0
ВаО	0	0	0	0	0	0	0
Li ₂ O	0	0	0	0	0.4	0.4	0.4
Na ₂ O	4.7	5.0	4.5	4.6	6.3	7.0	6.3
K,O	7.0	6.2	6.8	5.7	4.1	3.2	4.0
TiO2	5.0	o	4.7	1.0	4.6	4.1	4.1
ZrO2	0	2.3	0	2.7	1.8	1.4	1.4
RO計	18.4	18.5	17.3	20.4	16.4	17.7	17.6
α	84	83	83	82	82	82	83
N _L	0	О	0	0	0	o	0
Ns	7	6	1	7	2	3	2
ρ	2.66	2.69	2.70	2.72	2.73	2.74	2.74
T,	645	660	660	672	633	628	630
T _L	_	_		_	1119	1102	1102
Т.	_	-	<u> </u>	_	1120	1102	1105
Т,	_	_	_	_	1532	1497	1502

[0039]

* *【表3】

	例16	例17	例18	例19	例20	例21
SiO ₂	72.5	63.0	58.0	53.6	48.5	54.6
Al ₂ O ₃	1.0	14.0	12.0	10.0	14.8	3.0
B ₂ O ₃	0	0	О	2.2	0	0
MgO	2.5	o	2.0	4.2	3.8	4.2
CaO	9.5	0	5.0	6.8	6.6	3.5
SrO	0	0	2.0	7.0	7.0	8.0
ВаО	0	0	6.0	2.8	5.5	3.8
Li ₂ O	0	6.0	o	0	0	0
Na ₂ O	14.0	10.0	4.5	5.2_	5.3	6.0
K ₂ O	0.5	0	8.5	6.2	6.5	6.9
TiO2	0	o	0	0	0	0
ZrO2	0	7.0	2.0	2.0	2.0	10.0
RO計	12.0	0	15.0	20.8	22.9	19.5
α	85	90	84	_	_	_
NL	10000	20000	0	0	0	o
N _s	50	40	40	40	30	30
ρ	2.50	2.52	2.63	_		-
Т	550	500	649	-		_

[0040]

【発明の効果】本発明によれば、以下のような特長を有する情報記録媒体用ガラス基板、フラットディスプレイ用ガラス基板を提供できる。

- (1) 化学強化処理がなくとも耐候性に優れ、在庫中に付着物(白ヤケ)が発生しにくい。
- (2) 熱膨張係数が従来使用されているソーダライムシ 50 リカガラスと同程度またはそれ以上である。

11

(3) ガラス転移点が高く、情報記録媒体の記録密度を *をより精細にできる。 増加させることができ、またフラットディスプレイ画像*

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7 テーマコード(参考) 識別記号 FΙ G 1 1 B 5/73 G 1 1 B 5/73 5 2 6 7/24 5 2 6 V 7/24